

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Februar 2001 (15.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/10389 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A61K 6/00, 6/083, 6/087

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/07323

(22) Internationales Anmeldedatum: 28. Juli 2000 (28.07.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 199 37 092.3 6. August 1999 (06.08.1999) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): ESPE DENTAL AG [DE/DE]; ESPE Platz, D-82229 Seefeld (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): LUCHTERHANDT, Thomas [DE/DE]; Bergstrasse 20, D-82152 Krailling (DE). GRUPP, Hendrik, M. [DE/DE]; Laubanerstrasse 1a, D-82205 Gilching (DE). GUGGENBERGER, Rainer [DE/DE]; Kienbachstrasse 26b, D-82211 Herrsching (DE).

(74) Anwälte: ABITZ, Walter usw.; Abitz & Partner, Poschingerstrasse 6, D-81628 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ADHESIVE SYSTEMS

(54) Bezeichnung: ADHÄSIVSYSTEME

WO 01/10389 A1

(57) **Abstract:** The invention relates to the use of radically polymerisable adhesive systems which contain 1-30 wt. % of a reactive solvent with a pKS value smaller than or equal to the value of acetone. The inventive systems are used for fixing materials onto solid matter containing water. Said materials are only or also cationically polymerisable. The adhesive systems contain at least one component i) that is able to start a radical reaction and a component ii) that contains radically polymerisable monomers which are acidic functional or contain groups that can produce acids. The inventive systems optionally contain conventional additives.

(57) **Zusammenfassung:** Erfindung betrifft die Verwendung von Adhäsivsystemen, die radikalisch polymerisierbar sind und 1 - 30 Gew.-% eines reaktiven Lösungsmittels mit einem pKS-Wert kleiner oder gleich dem von Aceton, enthalten und zur Befestigung von Materialien, die nur oder auch kationisch polymerisierbar sind, auf Wasser enthaltenden Hartgewebe verwendet werden. Die Adhäsivsysteme enthalten mindestens eine Komponente i), die befähigt ist, eine radikalische Reaktion zu starten, und eine Komponente ii), die radikalisch polymerisierbare Monomere enthält, die säurefunktionell sind oder Gruppen enthalten, die Säuren bilden können, sowie ggf. übliche Zusatzstoffe.

ADHÄSIVSYSTEME

Die vorliegende Erfindung betrifft Adhäsivsysteme zur Befestigung von nur oder auch kationisch polymerisierbaren Materialien.

In polymerisierbaren Dentalmassen wurden bislang vorwiegend Methacrylat- und Acrylatmonomere verwendet. Besondere Aufmerksamkeit verdient das von Bowen beschriebene 2,2-Bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)phenyl]-propan (Bis-GMA) [US-A-3 066 112]. Mischungen dieses Methacrylats mit Triethylenglycoldimethacrylat dienen auch heute noch als Standardrezeptur für dentale plastische Direkt-Füllungswerkstoffe. Auch Methacrylderivate des zweifach formylierten Bis-(hydroxymethyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decans haben sich als Monomere für Dentalcomposite bewährt [W. Gruber et al., DE-A-27 14 538; W. Schmitt et al., DE-A-28 16 823; J. Reiners et al., EP-A-0 261 520]. Ein wesentlicher Nachteil dieser Dentalmassen ist aber der durch die Polymerisation auftretende hohe Volumenschrumpf. Dieser kann beispielsweise durch den Einsatz von ringöffnenden Monomeren, wie den kationisch härtenden Epoxiden, minimiert werden.

Über kationisch härtbare Epoxidmassen für dentale Anwendungen ist nur wenig bekannt. Die US-A-5 556 896 beschreibt epoxidhaltige Massen, die

notwendigerweise als schrumpfkompensierende Monomere Spiroorthocarbonate enthalten müssen. Bowen beschreibt eine Masse, enthaltend Quarzsand und ein aliphatisches Diepoxid (Bisphenol-A-diglycidylether), die im ausgehärteten Zustand angeblich gute Stabilität im Mundmilieu aufweist [J. Dent. Res. 35, 1956,

5 360-379]. Die AT-A-204 687 beschreibt Epoxid-Dentalmassen auf Basis von Bisphenol-A, die mittels Lewis-Säure-Katalysatoren ausgehärtet werden. Die Schriften DE-A-196 48 283, WO-96/13538 und WO-95/30402 beschreiben ebenfalls polymerisierbare Dentalmassen auf Basis von Epoxiden und deren Verwendung.

10 Obwohl es umfangreiche Erfahrungen mit Epoxiden und cycloaliphatischen Epoxiden gibt (US-A-2 716 123, US-A-2 750 395, US-A-2 863 881, US-A-3 187 018), sind solche Monomere und daraus formulierte kationisch polymerisierbare Massen mit den für dentale Anwendungen notwendigen Eigenschaften zu keinem Zeitpunkt kommerziell verfügbar gewesen.

15 Ursache dafür ist die Tatsache, dass die Aushärtung dieser kationisch polymerisierenden Massen durch Wasser inhibiert wird und die Zahnhartsubstanz, beispielsweise im Dentin, ca. 11 bis 16 Gewichtsprozent Wasser enthält (G.-H. Schumacher et. al., Anatomie und Biochemie der Zähne, Gustav Fischer Verlag, 1990, 4. Auflage).

20 So ist es leicht zu erklären, dass beispielsweise Formulierungen von dentalen Füllungsmaterialien auf Epoxidbasis, im Gegensatz zu Formulierungen auf (Meth)-Acrylatbasis, keine Eigenhaftung auf Dentin zeigen können und so die Verwendung solcher Materialien nicht möglich war.

25 Zur verbesserten Befestigung von dentalen Füllungsmaterialien auf (Meth)-Acrylatbasis - also radikalisch härtenden Systemen - werden sog. Adhäsivsysteme verwendet.

Die Qualität dieser Adhäsivsysteme spiegelt sich in den folgenden Kriterien wieder:

30 - Vollständige Haftung an der Zahnhartsubstanz ohne Fehlstellen

(„Versiegelung“),

- vollständige Haftung an dem Füllungsmaterial,

- dauerhafter Verbund.

Da die Polymerisation von (Meth-)Acrylatsystemen aber über einen radikalischen Mechanismus abläuft, ist eine Haftung von kationisch polymerisierenden Zahnmaterialien auf solchen Adhäsivsystemen nicht zu erwarten. Auf dem Markt 5 ist zu keiner Zeit ein dentales Adhäsivsystem für (auch) kationisch vernetzende Materialien kommerziell verfügbar gewesen.

Die DE-A-197 43 564 beschreibt zwar als strahlenhärtbare Haftvermittler – sog. Primer - Zusammensetzungen auf der Basis von lösungsmittelfreien, kationisch und/oder radikalisch härtbaren Vernetzungssystemen, doch werden diese nur zur 10 Beschichtung von wasserfreien Materialien, beispielsweise Kunststoffen, wie Polyvinylidenchlorid (PVDC) oder Silikon, verwendet.

Die WO-98/47046 beschreibt photopolymerisierbare Mischungen auf Epoxidbasis, enthaltend ein Epoxidharz, ein Iodoniumsalz, ein im sichtbaren Licht sensibles Übertragungsmolekül und einen Elektronendonator und deren Verwendung als 15 dentales Adhäsivsystem. Es zeigt sich jedoch, dass mit solchen Mischungen auf der Zahnhartsubstanz keine Haftung zu kationisch härtenden Mischungen zu erzielen ist (siehe Vergleichsmischungen 1 bis 3).

Die WO-99/34766 führt aus, dass Zusammensetzungen mit einem hohen Anteil an kationisch härtbaren Gruppen nicht oder nur sehr schlecht auf Zahnhartgewebe 20 haften. Zur Lösung des Problems wird vorgeschlagen entweder eine Hybrid-Zusammensetzung, enthaltend Bestandteile mit radikalisch und kationisch polymerisierbaren Gruppen, oder eine Zusammensetzung, die weitgehend frei ist von kationisch polymerisierbaren Gruppen, bereitzustellen.

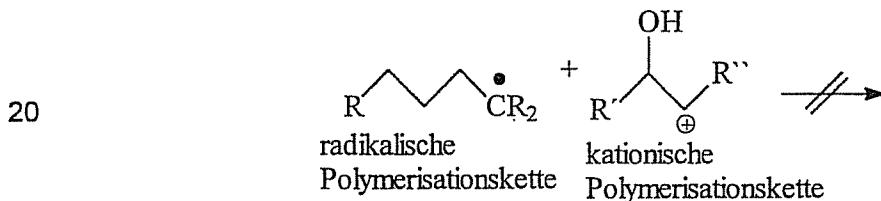
Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Methoden zur Verfügung zu stellen, 25 um entweder nur kationisch vernetzende Materialien oder radikalisch und kationisch vernetzende Materialien auf Wasser enthaltenden Hartgewebe, wie Zahn, zur Haftung zu bringen, wobei die Haftung vorzugsweise im wesentlichen gleichmäßig über die gesamte für die Haftung zur Verfügung stehende Fläche erfolgen soll.

30 Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch Verwendung von Adhäsivsystemen, die radikalisch polymerisierbar sind und 1 bis 30 Gew.-%,

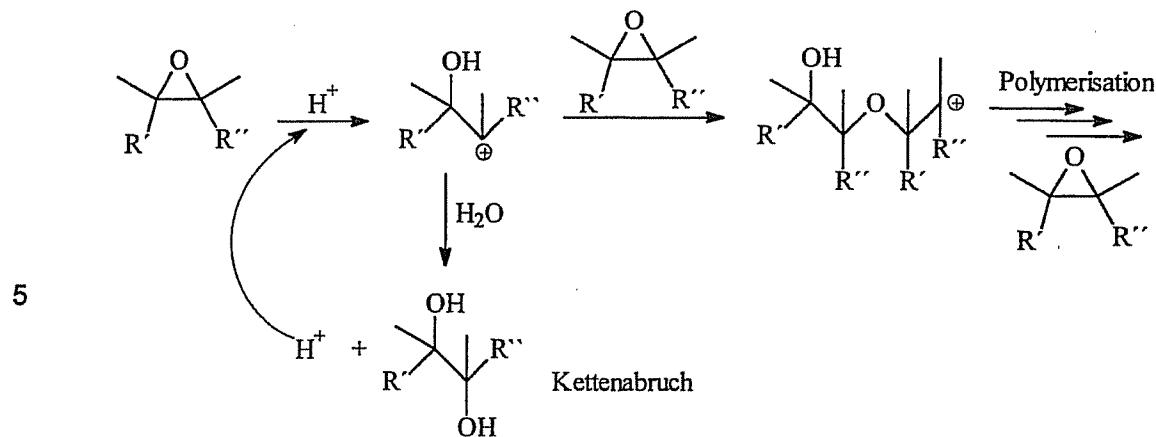
vorzugsweise nicht mehr als Gew.-20 % und in ganz bevorzugter Weise nicht mehr als Gew.-15 % eines reaktiven Lösungsmittels mit einem pKS-Werte kleiner oder gleich dem von Aceton enthalten, zur Befestigung von Materialien, die nur oder auch kationisch polymerisierbar sind, auf Wasser enthaltenden Hartgewebe,
 5 wobei das Adhäsivsystem mindestens eine Komponente i), die befähigt ist, eine radikalische Reaktion zu starten, und eine Komponente ii), die radikalisch polymerisierbare Monomere enthält, die säurefunktionell sind oder Gruppen enthalten, die Säuren bilden können, enthält.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass bei der Verwendung von radikalisch
 10 polymerisierenden Adhäsivsystemen und kationisch polymerisierbaren Dentalmaterialien eine gute Haftung auf Wasser enthaltenden Hartgewebe, wie Zahnhartsubstanz, erzielt werden kann, obwohl zwei völlig unterschiedliche Polymerisationsarten vorliegen.

Da die kationische Polymerisation über einen ionischen Mechanismus der
 15 Kettenfortpflanzung abläuft, gibt es der Theorie nach keine Möglichkeiten nicht-radikalisch polymerisierende Monomere mit radikalisch wachsenden Ketten zu polymerisieren.



Auch sollte das im Hartgewebe enthaltende Wasser bzw. dem Adhäsivsystem zugesetzte reaktive Lösungsmittel die kationische Polymerisation stören, da es als
 25 Kettenabbruchmittel wirkt. Durch den fortwährenden Kettenabbruch sollten sich somit viele kurze Ketten bilden, die den Aufbau eines polymeren Netzwerk behindern.



Völlig überraschend ist, dass trotz dem oben Gesagten kationisch polymerisierende Materialien auf der Wasser enthaltenden Zahnhartsubstanz oder auch

10 auf radikalisch polymerisierenden, reaktive Lösungsmittel, enthaltenden Adhäsivsystemen zur Haftung gebracht werden können. Vorteilhaft ist ferner die im Vergleich zu üblichen Lösungsmitteln, wie CH_2Cl_2 oder Acetonitril, geringere Toxizität und die verminderte Flüchtigkeit, die es erlaubt, die adhäsive Mischung 15 gleichmäßig aufzutragen bevor das Lösungsmittel verdampft. Vorteilhaft sind auch verbesserte Lösungseigenschaften, die den Einsatz einer großen Anzahl unterschiedlicher Monomere ermöglichen.

Im Folgenden wird die Erfindung näher beschrieben.

Die adhäsive Mischung, welche die beschriebenen Vorteile bei erfindungsgemäßer Verwendung aufweisen, enthält als Bestandteil i) vorzugsweise 0,01 bis 20 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 7 Gew.-%, und besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% eines Initiatorsystems, das befähigt, eine radikalische Polymerisation zu starten und als Bestandteil ii) vorzugsweise 90 bis 99,99 Gew.-%, insbesondere 93 bis 99,90 Gew.-% und besonders bevorzugt 95 bis 99,90 Gew.-% des radikalisch polymerisierbaren Materials.

Der Anteil des reaktiven Lösungsmittels liegt dabei im Bereich von 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 5 bis 25 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt im Bereich 8 bis 20 Gew.-%.

Reaktive Lösungsmittel sind solche mit aciden Protonen und einem pKS-Wert kleiner oder gleich dem von Aceton, wie Wasser, Methanol, Ethanol, n- und i-Propanol. In Versuchen hat sich gezeigt, dass solche Lösungsmittel insbesondere solche, die Hydroxylgruppen tragen, entgegen dem oben gesagten die Haftung 5 zwischen kationischen Materialien und radikalisch polymerisierenden Materialien verbessern.

Die radikalbildenden Initiatoren, welche als Komponente i) in den Mischungen enthalten sein können, sind in der Literatur beschrieben (z. B. J.-P Fouassier, Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring, Hanser Publishers, Munich, 10 Vienna, New York, 1995 oder auch J.-P Fouassier, J. F. Rabek (Hrsg.), Radiation Curing in Polymer Science and Technology, Vol. II, Elsevier Applied Science, London, New York, 1993). Sie können durch UV- oder sichtbares Licht aktivierbare Substanzen sein, wie Benzoinalkylether, Benzilketale, Acylphosphinoxide oder aliphatische und aromatische 1,2-Diketonverbindungen, beispielsweise 15 Campherchinon, wobei die Katalysatoraktivität durch Zusatz von Aktivatoren, wie tertiären Aminen, beispielsweise Dialkylamino-4-benzoatesäureester, oder organischen Phosphiten, in an sich bekannter Weise beschleunigt werden kann.

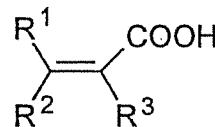
Geeignete Initiatorsysteme zur Auslösung der radikalischen Polymerisation über einen Redox-Mechanismus sind beispielsweise die Systeme Peroxid/Amin, 20 Peroxid/Barbitursäurederivate oder Peroxid/Säuren. Bei Verwendung solcher Initiatorsysteme ist es zweckmäßig, einen Initiator (z. B. Peroxid) und eine Katalysatorkomponente (z. B. Amin) getrennt bereitzuhalten. Die beiden Komponenten werden dann kurz vor ihrer Anwendung miteinander homogen vermischt.

25 Als Komponente ii) können die üblichen, in radikalisch härtenden Dentalmaterialien verwendeten Monomere eingesetzt werden, wobei die Komponente ii) 3 bis 100 Gew.-% radikalisch polymerisierbare Monomere enthalten muss, die säurefunktionell sind, oder solche Gruppen enthalten, die mit Wasser Säuren bilden können, wie beispielsweise Säurechloride oder Anhydride, 30 wobei mit Säuren Mono-, Di- oder Polycarbonsäuren, mit folgenden Resten gemeint sind: C₁- bis C₂₅- Alkyl- oder -Cycloalkylreste ggf. mit N, O, S, Si, P oder Halogen substituiert, aromatische C₆ bis C₁₂-Reste oder heterocyclische C₃ bis

C_{12} -Reste mit N, O, S, P und ggf. mit Halogen substituiert. Genauso können Säuren, wie die 4-Methacryloxy-ethyltrimelitsäure oder ihre Anhydride (Takeyama, M. et al., J.Jap.Soc. f. Dent. App. A. Mat. 19, 179 (1978)) oder die Umsetzungsprodukte von Trimellitsäurechloridanhydrid mit aminischen, thiolischen oder 5 hydroxylischen (Meth-)Acrylsäureestern, wie beispielsweise 2-Hydroxyethylenmethacrylat (HEMA) oder Methacryloxy-ethyl-o-phthalat, verwendet werden.

Andere bevorzugte Säuren sind ungesättigte organische Ester der Monofluorophosphonsäuren, wie sie in der US-A-3 997 504 beschrieben sind, ungesättigte organische Ester von Säuren des Phosphors, die Chlor oder Brom 10 direkt am Phosphor gebunden enthalten, wie sie in der EP-A-0 058 483 beschrieben sind, ungesättigte organische Ester der Phosphorsäure, die als cyclische Pyrophosphate (Anhydride) vorliegen, wie sie in der DE-A-3 048 410 beschrieben sind und ungesättigte organische Ester von Phosphor- oder Phosphonsäuren, wie sie in den DE-A-2 711234 und DE-a-3 150 285 beschrieben 15 sind. Genauso bevorzugt sind die hydrolysestabilen, polymerisierbaren Acrylphosphonsäuren der DE-A-1 974 670 8.

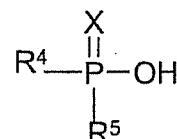
Ganz besonders bevorzugt sind ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren der Formel:



20 , in welcher bedeuten:

$R^1, R^2, R^3 = H, C_1$ - bis C_{25} - Alkyl- oder -Cycloalkylreste, ggf. substituiert mit N, O, S, Si, P oder Halogen, oder aromatische C_6 bis C_{12} -Reste oder heterocyclische C_3 bis C_{12} -Reste, enthaltend N, O, S, P und ggf. substituiert mit Halogen, sowie ethylenisch ungesättigte Phosphorsäureester folgender Formel:

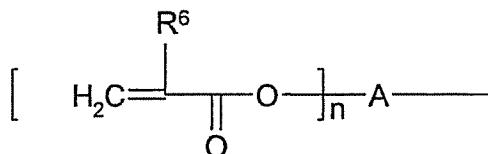
25



, in welcher bedeuten:

X = O, S;

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander H, OH, oder C₁ bis C₂₅-Alkyl oder
5 -Cycloalkyl, ggf. substituiert oder verbrückt mit Heteroatomen wie N, Halogen, Si,
O, oder S, aromatische C₆ bis C₁₂ -, oder/und heterocyclische C₄ bis C₁₂ -Reste,
oder substituiert mit Acrylsäureestern, wobei die Reste R⁴ und R⁵ auch unabhängig
voneinander über O an den Phosphor gebunden sein können, oder



10 , wobei

R⁶ Wasserstoff oder C₁- bis C₆-Alkyl bedeutet,

n eine ganze Zahl ≥ 1 ist und,

A ein zweiwertiger C₁- bis C₂₅- Alkylen- oder Cycloalkylenrest, ggf. substituiert
oder verbrückt mit N, O, S, Si, P oder Halogen, oder ein aromatischer C₆ bis C₁₂ -
15 Rest, oder/und heterocyclischer C₄ bis C₁₂ -Rest mit N, O, S, oder P und ggf.
substituiert mit Halogen, ist,

mit der Maßgabe dass die Gruppe, die den Rest R⁶ enthält, mindestens einmal
vorhanden ist.

Typische Monomere bzw. Präpolymere, die nach dem Radikalketten-
20 mechanismus aushärten und in Komponente ii) zusätzlich vorhanden sein können,
sind Acrylate oder Methacrylate. Geeignet sind ein- und mehrfunktionelle
(Meth)acrylatmonomere. Typische Vertreter dieser Verbindungs-klasse (siehe DE-
A-4328 960) sind Alkyl(meth)acrylate, einschließlich der Cycloalkyl(meth)acrylate,
Aralkyl(meth)acrylate und 2-Hydroxyalkyl(meth)acrylate, beispielsweise Hydroxy-
25 propylmethacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Isobornyl-acrylat, Isobornylethacrylat,
Butylglycolmethacrylat, Acetylglykolmethacrylat, Triethylenglycolmethacrylat,

Polyethylenglycoldimethacrylat, 2-Phenylethylethacrylat, 2-Ethylhexylethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Laurylmethacrylat und Hexandioldi(meth)acrylat.

Verwendet werden können auch langkettige Monomere, wie sie in der US-A-3 066 112 beschrieben sind, auf der Basis von Bisphenol-A und Glycidylmethacrylat

5 oder deren durch Addition von Isocyanaten entstandene Derivate. Geeignet sind auch Verbindungen des Typs Bisphenol-A-diethyloxy(meth)acrylat und Bisphenol-A-dipropoxy(meth)acrylat. Weiterhin Verwendung finden können die oligoethoxylierten und oligopropoxylierten Bisphenol-A-diacryl- und -dimethacrylsäureester. Gut geeignet sind außerdem die in der DE-A-2 816 823 genannten 10 Diacryl- und Dimethacrylsäureester des Bis(hydroxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decans und die Diacryl- und Dimethacryl-säureester der mit 1 bis 3 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten verlängerten Verbindungen des Bis(hydroxymethyl)-tricyclo [5.2.1.0^{2,6}]-decans. Es können auch Gemische der genannten Monomeren verwendet werden.

15 Die erfindungsgemäßen Adhäsivsysteme können auch Füllstoffe, Farbstoffe, Fließmodifikatoren, Stabilisatoren, Lösungsmittel, ionenabgebende Substanzen, bakterizid oder antibiotisch wirksame Substanzen, die Röntgenopazität erhöhende Verbindungen oder weitere Modifikatoren enthalten.

Als Füllstoffe sind beispielsweise Stoffe geeignet, wie sie in üblichen

20 Dentalmaterialien verwendet werden, besonders bevorzugt Quarz, Aerosile, hochdisperse Kieselsäuren, organische Füllstoffe oder Gläser, wie sie in marktüblichen Compositen verwendet werden oder Mischungen dieser Stoffe oder auch solche wie sie in der DE-A-196 48 283 A1 (Seite 10, Zeile 48-59) beschrieben sind.

25 Bei den ionenabgebenden Substanzen sind solche bevorzugt, die die Freisetzung von Fluoridionen ermöglichen, wie Fluoridsalze der ersten oder zweiten Hauptgruppe, wie Natriumfluorid oder Calciumfluorid, oder komplexe Fluoridsalze, wie KZnF₃, oder wie sie in der EP-A-0 717 977 beschrieben werden, Fluorid abgebende Gläser, sowie Mischungen dieser Fluoridionenquellen.

30 Als bakterizid oder antibiotisch wirksame Substanzen können beispielsweise Chlorhexidin, Pyridinumsalze oder die üblichen pharmazeutischen Substanzen, wie β -Lactamantibiotika (Penicilline), Cephalosporine, Tetracycline, Ansamycine,

Kanamycine, Chloramphenicol, Fosfomycin, antibakterielle Makrolide, Polypeptid-Antibiotika, Chemotherapeutika, wie Sulfonamide, Dihydrofolatreduktase-Hemmstoffe, Nitrofuran-Derivate oder Gyrasehemmer, verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Adhäsivmischungen können auch Verdünnungsmittel 5 enthalten, bevorzugt Lösungsmittel wie Dialkylketone (z. B. Aceton, Methyl-ethylketon), Acetylacetone oder Alkohole (z. B. Ethanol, Propanol) oder auch dünnfließende polymerisierbare Substanzen wie 2-Hydroxyethylmethacrylat.

Als Stabilisatoren können beispielsweise Radikalfänger wie Hydroxybenzole, oder HALS (Hindered Amines Light Stabilizers) verwendet werden.

10 Außerdem kann zusätzlich mindestens eine nicht polymerisierbare Säure enthalten sein, wie eine ungesättigte Carbonsäure, Phosphorsäure, Phosphonsäure, Schwefelsäure, Sulfinsäure, Sulfensäure, Mineralsäure, Lewissäure oder Komplexsäure, wie beispielsweise H_2PtCl_6 .

15 Enthalten die adhäsiven Mischungen über die Komponenten i) und ii) hinaus Zusatzstoffe, so können diese in den Mengen von 0,1 Gew.-% bis 85 Gew.-% einzeln oder gemischt vorhanden sein, wobei die Mischung so zubereitet werden, dass sie sich mit den Komponenten i) und ii) insgesamt zu 100 Gew.-% ergänzen.

Die adhäsive Mischung umfasst beispielsweise folgende Bestandteile:

- i) ein radikalisches Initiatorsystem in einer Menge von 1 bis 5 Gew.-%.
- 20 ii) radikalisch polymerisierbare Monomere, die säurefunktionell sind oder Gruppen enthalten, die Säuren bilden können, in einer Menge von 3 bis 99 Gew.-%.
- iii) radikalisch polymerisierbare Monomere, die nicht sauer sind, in einer Menge von 0 bis 90 Gew.-%.
- 25 iv) Lösungsmittel in einer Menge von 1 bis 75 Gew.-%.
- v) ein reaktives Lösungsmittel in einer Menge von 1 bis 30 Gew.-%.
- vi) Füllstoffe in einer Menge von 0 bis 75 Gew.-%.
- vii) bakterizid wirkende Substanzen bzw. Konservierungsmittel in einer Menge von 0 bis 20 Gew.-%.

- viii) ionenabgebenden Substanzen in einer Menge von 0 bis 25 Gew.-%.
- ix) Stabilisatoren in einer Menge von 0 bis 10 Gew.-%.
- x) nicht polymerisierbare Säuren in einer Menge von 0 bis 25 Gew.-%.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher beschrieben, wobei
5 diese als Ausführungsbeispiele und in keiner Weise limitierend zu verstehen sind.

Haftmessung an Rinderzähnen durch adhäsive Befestigung eines Füllungs-
materials:

Die Überprüfung des Haftverbundes erfolgte durch einen Haftabzugsversuch an
10 Rinderzähnen. Pro Versuch wurden 5 frisch extrahierte Rinderzähne mittels
Schleifpapier soweit abgeschliffen, dass eine ausreichend große freiliegende
Dentinfläche entstand. Auf diese Flächen wurden jeweils Wachsplättchen mit
einem ausgestanzten Loch von 6 mm geklebt, um eine standardisierte Haftfläche
15 zu erhalten. Die weitere Behandlung der Prüffläche und das Auftragen der
Adäsimischung erfolgte jeweils so, wie es bei den Herstellungsbeispielen
angegeben ist.

Herstellung eines kationisch härtenden Füllungsmaterials:

In einem Dreifingerkneter werden die folgenden Bestandteile zu einer homogenen
20 Paste geknetet. Man verwendet auf 100 g Paste:

- 75,000 Gew.-% (75,000 g) Quarz (mittlere Korngröße 0,9 μ m, wurde mit 5
Gew.-% Glycidyloxypropyltrimethoxysilan silanisiert);
- 0,525 Gew.-% (0,525 g) 4-Methylphenyl-4-isopropylphenyl-iodoniumtetrakis-
(penta-fluorophenyl)borat;
- 0,223 Gew.-% (0,223 g) Campherchinon (Fa. Merck, Darmstadt);
- 0,001 Gew.-% (0,001 g) Ethyl-4-dimethylaminobenzoat (Fa. Merck,
Darmstadt);
- 0,001 Gew.-% (0,001 g) 2-Butoxyethyl-4-dimethylaminobenzoat;

- 12,125 Gew.-% (12,125 g) 3,4-Epoxcyclohexyl-3,4-epoxycyclohexan-carboxylat;
- 12,125 Gew.-% (12,125 g) 1,3,5,7-Tetrakis-(2,1-ethandiyil-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan.

5

Herstellung der erfindungsgemäßen Adhäsivmischung 1:

Zur Herstellung von 10 g der Adhäsivmischung 1 werden die folgenden Bestandteile intensiv miteinander vermischt:

- 22,300 Gew.-% (2,930 g) (2-Hydroxyethyl)-methacrylat (Fa. Merck, Darmstadt);
- 7,000 Gew.-% (0,700 g) Ethanol
- 1,200 Gew.-% (0,120 g) Campherchinon (Fa. Merck, Darmstadt);
- 0,900 Gew.-% (0,090 g) Ethyl-4-dimethylaminobenzoat (Fa. Merck, Darmstadt);
- 15 68,600 Gew.-% (6,860 g) 4-Methacryloxyethyltrimellitsäure (siehe US 4 148 988).

Herstellung der erfindungsgemäßen Adhäsivmischung 2:

Zur Herstellung von 10 g der Adhäsivmischung 2 werden die folgenden Bestandteile intensiv miteinander vermischt:

- 19,600 Gew.-% (1,960 g) 2-Hydroxyethylmethacrylat (Fa. Merck, Darmstadt);
- 1,200 Gew.-% (0,120 g) Campherchinon (Fa. Merck, Darmstadt);
- 0,900 Gew.-% (0,090 g) Ethyl-4-dimethylaminobenzoat (Fa. Merck, Darmstadt);
- 25 68,300 Gew.-% (6,830 g) Methacryloyl-oxydecyl-phosphat.
- 10,000 Gew.-% (1,000 g) Wasser.

Herstellung der erfindungsgemäßen Adhäsivmischung 3:

Zur Herstellung von 10 g der Adhäsivmischung 1 werden die folgenden Bestandteile intensiv miteinander vermischt:

- 5,500 Gew.-% (0,550 g) (2-Hydroxyethyl)-methacrylat (Fa. Merck, Darmstadt);
- 5 - 1,200 Gew.-% (0,120 g) Campherchinon (Fa. Merck, Darmstadt);
- 0,900 Gew.-% (0,090 g) Ethyl-4-dimethylaminobenzoat (Fa. Merck, Darmstadt);
- 25,000 Gew.-% (2,500 g) 4-Methacryloxyethyltrimellitsäure (siehe US-A-4,148,988).
- 10 - 55,000 Gew.-% (5,500 g) Methacryloyl-oxydecyl-phosphat.
- 12,400 Gew.-% (1,240 g) Wasser.

Herstellung der Vergleichsmischung 1:

Zur Herstellung von 10 g der Vergleichsmischung 1 werden die folgenden

15 Bestandteile intensiv miteinander vermischt:

- 97,300 Gew.-% (9,730 g) 1,3,5,7-Tetrakis-(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan;
- 2,0 Gew.-% (0,200 g) Rhodorsil PI 2074 (Fa. Rhone Poulenc, Iodoniumsalz);
- 0,500 Gew.-% (0,050 g) Campherchinon (Fa. Merck, Darmstadt);
- 20 - 0,200 Gew.-% (0,020 g) BEDB (Fa. Lambson);

Herstellung der Vergleichsmischung 2:

Zur Herstellung von 10 g der Vergleichsmischung 2 werden die folgenden Bestandteile intensiv miteinander vermischt:

- 25 - 97,300 Gew.-% (9,730 g) 3,4-Epoxyhexyl-3,4-epoxycyclohexan-carboxylat;
- 2,0 Gew.-% (0,200 g) Rhodorsil PI 2074 (Fa. Rhone Poulenc, Iodoniumsalz);

- 0,500 Gew.-% (0,050 g) Campherchinon (Fa. Merck, Darmstadt);
- 0,200 Gew.-% (0,020 g) BEDB (Fa. Lambson);

Herstellung der Vergleichsmischung 3:

5 Zur Herstellung von 10 g der Vergleichsmischung 3 werden die folgenden Bestandteile intensiv miteinander vermischt:

- 48,650 Gew.-% (4,865 g) 3,4-Epoxyhexylmethyl-3,4-epoxycyclohexan-carboxylat;
- 48,650 Gew.-% (4,865 g) 1,3,5,7-Tetrakis-(2,1-ethandiyil-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan;
- 2,000 Gew.-% (0,200 g) Rhodorsil PI 2074 (Fa. Rhone Poulenc, Iodoniumsalz);
- 0,500 Gew.-% (0,050 g) Campherchinon (Fa. Merck, Darmstadt);
- 0,200 Gew.-% (0,020 g) BEDB (Fa. Lambson);

15 Vorgehensweise:

Die Prüffläche wurde in Anlehnung an das praxisübliche Vorgehen mittels einer üblichen Phosphorsäurelösung (Ätzgel Minitip®, Fa. ESPE Dental AG, Seefeld) für 20 Sekunden angeätzt und anschließend mit Wasser abgespült. Auf die derart vorbereiteten Dentinflächen wurde eine zur vollständigen Benetzung der 20 Prüfoberfläche ausreichende Menge der Versuchsmischungen mit einem Microbrush 20 sec. lang eingearbeitet, kurz mit Druckluft verblasen und mittels eines Lichtpolymerisationsgerätes (Elipar Highlight®, Fa. ESPE) für 20 Sekunden polymerisiert. Anschließend wurde das kationisch härtende Füllungsmaterial, dessen Herstellung oben beschrieben ist, die Aussparungen der Wachsplättchen 25 eingebracht und durch 40 sec. Belichtung auspolymerisiert. Das Wachsplättchen wurde entfernt und die Prüfkörper 24 h bei 36°C und 100% Luftfeuchtigkeit gelagert. Dann wurden die Prüfkörper in einem Zugversuch (Zwick Universalprüfmaschine) abgezogen.

Die dabei ermittelten Haftwerte sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1: Haftung der in den Beispielen beschriebenen Adhäsivmischungen:

Adhäsivmischung	Dentinhaftung [MPa]*
Adhäsivmischung 1	3,6
Adhäsivmischung 2	4,2
Adhäsivmischung 3	3,8
Pertac Universal Bond (Fa. ESPE)	2,2
Prime & Bond NT (Fa. Dentsply)	1,9
Scotchbond Multi Purpose Plus (3M)	2,1
Visio Bond (Fa. ESPE)	0,0
Vergleichsmischung 1	0,0
Vergleichsmischung 2	0,0
Vergleichsmischung 3	0,0

* Mittelwert aus je 5 Messungen

5 Obige Tabelle zeigt, dass mit den kationisch polymerisierenden Vergleichsmischungen 1 bis 3 keine Haftung auf der Wasser enthaltenden Zahnhartsubstanz erzielt werden kann. Andererseits wird gezeigt, das mit den erfindungsgemäßen, radikalisch polymerisierenden Adhäsivmischungen 1 bis 3 und auch mit den aufgezeigten, erfindungsgemäßen, radikalisch polymerisierenden käuflich 10 erwerbbaren Adhäsivsystemen, kationisch polymerisierbare Dentalmaterialien auf gegebener Substanz adhäsiv befestigt werden können.

Patentansprüche

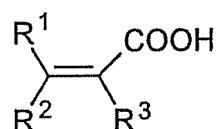
1. Verwendung eines Adhäsivsystems, das radikalisch polymerisierbar ist und 1 bis 30 Gew.-% mindestens eines reaktiven Lösungsmittels mit einem 5 pKS-Werte kleiner oder gleich dem von Aceton, enthält, zur Befestigung von Materialien, die nur oder auch kationisch polymerisierbar sind, auf Wasser enthaltenden Hartgewebe, wobei das Adhäsivsystem mindestens eine Komponente i), die befähigt ist, eine radikalische Reaktion zu starten, und mindestens eine Komponente ii), die 3 bis 100 Gew.-% radikalisch 10 polymerisierbare Monomere enthält, die säurefunktionell sind oder Gruppen enthalten, die Säuren bilden können, enthält.
2. Verwendung von Adhäsivsystemen nach Anspruch 1, wobei das reaktive Lösungsmittel Hydroxylgruppen trägt.
3. Verwendung von Adhäsivsystemen nach einem der vorstehenden 15 Ansprüche, wobei die Komponente i) in Anteilen von 0,01 bis 10 Gew.-%, und die Komponente ii) in Anteilen von 90,00 bis 99,99 Gew.-% vorliegt.
4. Verwendung von Adhäsivsystemen nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Materialien Dentalmaterialien sind und das Hartgewebe Zahn ist.
- 20 5. Verwendung einer Mischung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Adhäsivsystem als Komponente ii) eine einfach oder mehrfach ethylenisch ungesättigte organische Säure oder deren Anhydrid oder deren Säurechlorid enthält.
6. Verwendung einer Mischung nach einem der vorstehenden Ansprüche, 25 wobei zusätzlich mindestens eine der folgenden Komponenten oder eine Mischung der folgenden Komponenten enthalten sind: iii) ein weiterer radikalischer und/oder kationischer Polymerisationsinitiator; iv) ein Verdünnungsmittel, vorzugsweise ein in Adhäsivmischungen übliches organisches Lösungsmittel oder eine dünnfließende Verbindung, die radikalisch polymerisierbare Gruppen enthält; v) ein Füllstoff, wie er in 30 üblichen Dentalmaterialien verwendet wird; vi) eine Fluoridionenquelle; vii)

eine Säure, die keine Doppelbindung enthält; viii) ein bakterizid wirkendes Mittel oder übliches Antibiotika.

7. Verwendung einer Mischung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Mischung durch Zufuhr von elektromagnetischer Strahlung polymerisiert wird, vorzugsweise durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge von 350 bis 1000 nm.

5

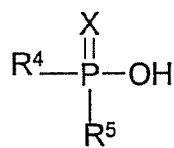
8. Verwendung einer Mischung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Komponente ii) eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure der folgenden Formel enthält:



10 in welcher bedeuten:

$R^1, R^2, R^3 = H, C_1$ - bis C_{25} -Alkyl- oder -Cycloalkylreste, ggf. substituiert mit N, O, S, Si, P oder Halogen, oder aromatische C_6 bis C_{12} -Reste oder heterocyclische C_3 bis C_{12} -Reste mit N, O, S, P und ggf. substituiert mit Halogen,

15 oder einen ethylenisch ungesättigten Phosphorsäureester der folgenden Formel enthält:

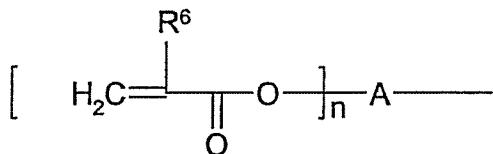


, in welcher bedeuten:

$X = O, S;$

20 R^4 und R^5 unabhängig voneinander H, OH, oder C_1 bis C_{25} -Alkyl oder -Cycloalkyl, ggf. substituiert oder verbrückt mit Heteroatomen, wie N, Halogen, Si, O, oder S, aromatische C_6 bis C_{12} -, oder/und heterocyclische C_4 bis C_{12} -Reste oder substituiert mit Acrylsäureestern, wobei die Reste R^4

und R⁵ auch unabhängig voneinander über O an den Phosphor gebunden sein können, oder



, wobei

R⁶ Wasserstoff oder C₁- bis C₆-Alkyl bedeutet,

5 n eine ganze Zahl ≥ 1 ist und,

A ein zweiwertiger C₁- bis C₂₅- Alkylen- oder Cycloalkylenrest ggf. substituiert oder verbrückt mit N, O, S, Si, P oder Halogen oder ein aromatischer C₆ bis C₁₂ - Rest, oder/und heterocyclischer C₄ bis C₁₂ -Rest mit N, O, S, oder P und ggf. substituiert mit Halogen, ist, mit der Maßgabe, dass der R⁶ enthaltene Rest mindestens einmal vorhanden ist.

10

9. Verwendung einer Mischung nach einer der vorstehenden Ansprüche, wobei unmittelbar nach dem Aufbringen der Mischung auf die Zahnhartsubstanz mit nur oder auch kationisch polymerisierbarem Material überschichtet wird.

15 10. Kit, umfassend a) ein Adhäsivsystem, enthaltend eine Komponente i), die befähigt ist, eine radikalische Reaktion zu starten und eine Komponente ii), die radikalische polymerisierbare Monomere enthält, die säurefunktionell sind oder Gruppen enthalten, die Säuren bilden können, iii) 1 bis 30 Gew.- % eines reaktiven Lösungsmittels mit einem pKS-Werte kleiner oder gleich dem von Aceton und b) ein Material, das nur oder auch kationisch polymerisierbar ist.

20 11. Kit nach Anspruch 10, wobei die Komponente iii) von den übrigen Komponenten getrennt gelagert ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/07323

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K6/00 A61K6/083 A61K6/087

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 46197 A (MINNESOTA MINING & MFG) 22 October 1998 (1998-10-22) page 8, line 31 -page 12, line 20 page 22, line 24 -page 24, line 18 page 27, line 15 - line 19 claims -----	1-6,8-11
A	EP 0 897 710 A (ESPE DENTAL AG) 24 February 1999 (1999-02-24) table 1 claims -----	1-11
A	DE 196 48 283 A (THERA GES FUER PATENTE) 28 May 1998 (1998-05-28) cited in the application page 10, line 2 - line 19 page 10, line 60 - line 67 claims -----	1-6,8-11
-/-		

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 November 2000

Date of mailing of the international search report

07/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax. (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thornton, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/07323

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 712 622 A (TOKUYAMA CORP) 22 May 1996 (1996-05-22) page 3, line 1 -page 9, line 22 claims -----	1,8,10, 11
E	WO 00 56800 A (WEINMANN WOLFGANG ;GANGNUS BERND (DE); ESPE DENTAL AG (DE); ECKHAR) 28 September 2000 (2000-09-28) the whole document -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/07323

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9846197	A 22-10-1998	US 6126922 A		03-10-2000
		AU 3010097 A		11-11-1998
		EP 0975306 A		02-02-2000
EP 0897710	A 24-02-1999	DE 19736471 A		25-02-1999
		AU 8083898 A		04-03-1999
		CA 2245548 A		21-02-1999
		CN 1209313 A		03-03-1999
		JP 11130945 A		18-05-1999
		US 6084004 A		04-07-2000
DE 19648283	A 28-05-1998	AU 719390 B		11-05-2000
		AU 5484998 A		10-06-1998
		CA 2246163 A		28-05-1998
		CN 1209821 A		03-03-1999
		WO 9822521 A		28-05-1998
		EP 0879257 A		25-11-1998
EP 0712622	A 22-05-1996	DE 69511822 D		07-10-1999
		DE 69511822 T		25-05-2000
		JP 8319209 A		03-12-1996
WO 0056800	A 28-09-2000	DE 19912251 A		21-09-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/07323

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61K6/00 A61K6/083 A61K6/087

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98 46197 A (MINNESOTA MINING & MFG) 22. Oktober 1998 (1998-10-22) Seite 8, Zeile 31 -Seite 12, Zeile 20 Seite 22, Zeile 24 -Seite 24, Zeile 18 Seite 27, Zeile 15 - Zeile 19 Ansprüche ---	1-6,8-11
A	EP 0 897 710 A (ESPE DENTAL AG) 24. Februar 1999 (1999-02-24) Tabelle 1 Ansprüche ---	1-11
A	DE 196 48 283 A (THERA GES FUER PATENTE) 28. Mai 1998 (1998-05-28) in der Anmeldung erwähnt Seite 10, Zeile 2 - Zeile 19 Seite 10, Zeile 60 - Zeile 67 Ansprüche ---	1-6,8-11
-/-		

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
29. November 2000	07/12/2000
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Thornton, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/07323

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Befr. Anspruch Nr.
A	EP 0 712 622 A (TOKUYAMA CORP) 22. Mai 1996 (1996-05-22) Seite 3, Zeile 1 -Seite 9, Zeile 22 Ansprüche -----	1,8,10, 11
E	WO 00 56800 A (WEINMANN WOLFGANG ; GANGNUS BERND (DE); ESPE DENTAL AG (DE); ECKHAR) 28. September 2000 (2000-09-28) das ganze Dokument -----	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/07323

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
WO 9846197 A	22-10-1998	US	6126922 A		03-10-2000
		AU	3010097 A		11-11-1998
		EP	0975306 A		02-02-2000
EP 0897710 A	24-02-1999	DE	19736471 A		25-02-1999
		AU	8083898 A		04-03-1999
		CA	2245548 A		21-02-1999
		CN	1209313 A		03-03-1999
		JP	11130945 A		18-05-1999
		US	6084004 A		04-07-2000
DE 19648283 A	28-05-1998	AU	719390 B		11-05-2000
		AU	5484998 A		10-06-1998
		CA	2246163 A		28-05-1998
		CN	1209821 A		03-03-1999
		WO	9822521 A		28-05-1998
		EP	0879257 A		25-11-1998
EP 0712622 A	22-05-1996	DE	69511822 D		07-10-1999
		DE	69511822 T		25-05-2000
		JP	8319209 A		03-12-1996
WO 0056800 A	28-09-2000	DE	19912251 A		21-09-2000